

**NOVEL ETHYLENIC COPOLYMER AND PRODUCTION THEREOF**

Patent Number: JP63137907  
Publication date: 1988-06-09  
Inventor(s): OMAE TADAYUKI; others: 05  
Applicant(s): SUMITOMO CHEM CO LTD; others: 01  
Requested Patent: ☐ JP63137907  
Application Number: JP19860285153 19861129  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08F210/02; C08F220/28  
EC Classification:  
Equivalents: JP1920959C, JP6049735B

**Abstract**

**PURPOSE:** To obtain a novel copolymer having excellent permanent antistatic properties while holding ready moldability, high strength and elongation, flexibility as well as chemical resistance, by copolymerizing a mixture containing ethylene, epsilon-caprolactone-modified vinyl monomer, etc., under specific condition.  
**CONSTITUTION:** A mixture containing 40-97wt.% ethylene, 60-3wt.% epsilon-caprolactone-modified vinyl monomer expressed by formula I [R1 is H or alkyl; R2 is CmH2m (m>=2); n is 0.3-5 on the average] and 0-40wt.% one or more other ethylenically unsaturated monomers, e.g. methyl acrylate, vinyl acetate, etc., in the presence of a radical polymerization initiator, e.g. diethyl peroxide, 2-tert-butylazo-3-cyanobutane, etc., under condition of 100-300 deg.C temperature under 500-3,000kg/cm<2> pressure to afford the aimed copolymer having 0.1-500g/10min melt index (JIS K6760).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-137907

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>C 08 F 210/02  
220/28

識別記号

MJR  
MML  
101

庁内整理番号

8319-4J  
8620-4J

④ 公開 昭和63年(1988)6月9日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 新規エチレン共重合体およびその製造方法

⑰ 特 願 昭61-285153

⑱ 出 願 昭61(1986)11月29日

⑲ 発 明 者 大 前 忠 行 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 間 下 健 太 郎 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 山 口 登 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 岡 田 満 幸 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 中 西 道 夫 埼玉県新座市大和田5-12-19  
 ⑲ 発 明 者 三 保 卓 也 広島県大竹市玖波6-8-2  
 ⑲ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地  
 ⑲ 出 願 人 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鉄砲町1番地  
 ⑲ 代 理 人 弁理士 諸石 光 昭 外1名

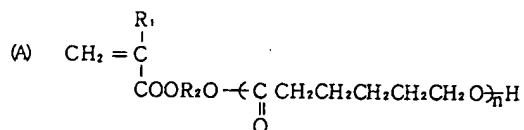
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

新規エチレン共重合体およびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) エチレン単位を40～97重量％、一般式(A)で示される1種または2種以上のε-カプロラクトン変性ビニルモノマー単位を60～3重量％、および他の1種または2種以上のエチレン性不飽和単量体単位を0～40重量％含有し、熔融指数(JIS K6760)が0.1～500 gr/10分であることを特徴とする新規エチレン共重合体。

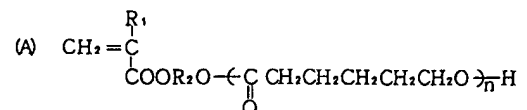


(ここでR<sub>1</sub>はHまたはアルキル基、R<sub>2</sub>はC<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>、mは2以上の整数、nは平均0.3～5の数である。)

(1)

- (2) エチレン性不飽和単量体単位がアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニルからなる群より選ばれた単量体である特許請求の範囲第1項記載の新規エチレン共重合体。

- (3) エチレンが40～97重量％、一般式(A)で示される1種または2種以上のε-カプロラクトン変性ビニルモノマーが60～3重量％、および他の1種または2種以上のエチレン性不飽和単量体を0～40重量％含む混合物をラジカル性重合開始剤の存在下で500～3,000 kg/cm<sup>2</sup>の圧力、および100～300℃の温度の条件下で共重合させることを特徴とする新規エチレン共重合体の製造方法。



(ここでR<sub>1</sub>はHまたはアルキル基、R<sub>2</sub>はC<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>、mは2以上の整数、nは平均0.3～5の数である。)

(2)

(4) エチレン性不飽和単量体がアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニルからなる群より選ばれた単量体である特許請求の範囲第3項記載の新規エチレン共重合体の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### <産業上の利用分野>

本発明は、新規なエチレン共重合体およびその製造方法に関する。

さらに詳しくは、本発明はエチレンとε-カプロラクトン変性ビニルモノマーとの共重合体および高圧ラジカル重合方式による該共重合体の製造方法に関するものである。

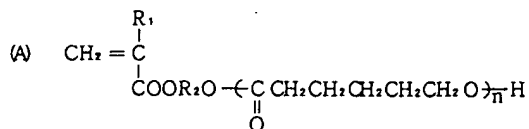
#### <従来の技術>

ポリエチレンおよび各種エチレン共重合体は、易成形性であり、高い強度を有し、可とう性、耐薬品性を有するなどすぐれた特性があり、包装用フィルムや成形品として各種用途に広く用いられている。しかしながら、帯電し易いために、ほこり、塵埃等の付着により外観の汚れが

(3)

一般式(A)で示される1種または2種以上のε-カプロラクトン変性ビニルモノマー単位を60～3重量%、および他の1種または2種以上のエチレン性不飽和単量体単位を0～40重量%含有し、熔融指数(JIS K6760)が0.1～500 gr/10分であることを特徴とする新規エチレン共重合体に関するものである。

更には、エチレンが40～97重量%、一般式(A)で示される1種または2種以上のε-カプロラクトン変性ビニルモノマーが60～3重量%、および他の1種または2種以上のエチレン性不飽和単量体を0～40重量%含む混合物をラジカル性重合開始剤の存在下で500～3,000 kg/cm<sup>2</sup>の圧力および100～300℃の温度の条件下で共重合させることを特徴とする新規エチレン共重合体の製造方法に関するものである。



(5)

生じたり、また蓄積した静電気による人体への影響(電撃ショック)、火花放電等の問題点を有している。

このため、ポリエチレンおよび各種エチレン共重合体に帯電防止剤として非イオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤および両性界面活性剤を添加し、帯電防止性の改良が計られている。しかし、帯電防止剤を添加したものでは帯電防止性の持続性、および、フィルムや成形品の表面のベトツキが生じ、滑り性が悪くなる等の問題点がある。

#### <発明が解決しようとする問題点>

本発明の目的は、かかる問題点を解決し、永久帯電防止性にすぐれるエチレンとε-カプロラクトン変性ビニルモノマー、および場合により、その他のエチレン性不飽和単量体とからなる新規エチレン共重合体およびその製造方法を提供することにある。

#### <問題点を解決するための手段>

本発明はエチレン単位を40～97重量%、一

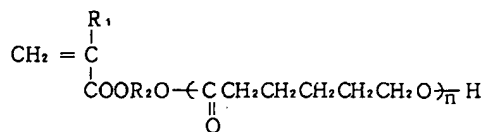
(4)

(ここでR<sub>1</sub>はHまたはアルキル基、R<sub>2</sub>はC<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>、mは2以上の整数、nは平均0.3～5の数である。)

以下、本発明の内容を詳細に説明する。

本発明に用いられるε-カプロラクトン変性ビニルモノマー単位は、

一般式(A)



で表わされ、R<sub>1</sub>としてはH又はアルキル基、より好ましくはH又はCH<sub>3</sub>、R<sub>2</sub>としてはC<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>(mは2以上の整数、より好ましくは2,3又は4)、nとしては0.3～5の数が例示される。具体的にはヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ε-カプロラクトン付加物などを挙げることができる。

ε-カプロラクトン変性ビニルモノマーは、ハロゲン化第1スズ等の触媒の存在下で、ヒド

(6)

ロキシアシル(メタ)アクリル酸エステルとε-カプロラク톤を反応温度80~150℃で反応させることにより製造される。

ε-カプロラクトン変性ビニルモノマーは、帯電防止性や親水性をエチレン共重合体に付与する。ε-カプロラクトン変性ビニルモノマー単位の含有量は3~60重量%, 好ましくは5~60重量%, さらに好ましくは、15~50重量%が適当である。含有量が3重量%以下であると上記特徴を得ることが困難となる。また、含有量が60重量%以上であると、じん性、可とう性を欠く低分子量共重合体の生成量が増加して好ましくない。

本発明において用いられる他のエチレン性不飽和単量体単位としては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸グリシジルおよびメタクリル酸グリシジル等のエチレン性不飽和カルボン酸エステル、酢酸ビニルおよびプロピオン酸ビニル等のエチレン性ビニルエステル、  
(7)

できるが、好ましい圧力は700~2,500 Kg/cmである。温度は一般に100~300℃で行うことができるが、好ましい温度は150~250℃である。圧力が500 Kg/cm以下または温度が100℃以下であると、いずれも重合反応速度、転化率が著しく低下すると共に、多量の重合開始剤を必要とするために工業的に不利であり、またときにじん性、可とう性を欠く低分子物を生成することがあり好ましくない。また圧力3,000 Kg/cm以上の高圧または温度300℃以上の高温においては重合操作は困難になり、安全な運転を期待することはできない。本発明による方法としてはバッチ式、半連続式または連続式などの方法を採用することができる。

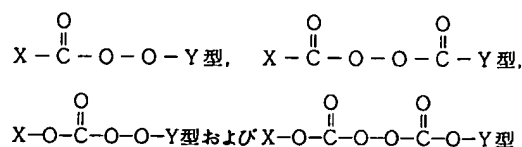
共重合反応を開始させるためのラジカル性重合開始剤は採用する重合条件下でラジカルを発生する開始剤を意味するものであって、酸素、-O-O-結合または-N=N-結合をもつ化合物などを包含する。このような触媒としては酸素、過酸化水素、過酸化物、アゾ化合物など  
(9)

アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸およびフマル酸等のエチレン性不飽和カルボン酸などがあげられる。なかでも好ましいものはアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチルおよび酢酸ビニルである。特に好ましいものは、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチルおよび酢酸ビニルである。エチレン性不飽和単量体の含有量は0~40重量%, 好ましくは0~30重量%, さらに好ましくは0~20重量%である。

一方、本発明のエチレン共重合体を製造する方法は、エチレンを40~97重量%、一般式(8)で示されるε-カプロラクトン変性ビニルモノマーを3~60重量%および、他のエチレン性不飽和単量体を0~40重量%の割合で含有する混合物をラジカル性重合開始剤の存在下で一定条件下に共重合させる方法に係るものである。

該エチレン共重合体を製造するための共重合反応は、500~3,000 Kg/cmの圧力で行うことが  
(8)

が良くそのうちでも一般式 X-O-O-Y型、



(式中、Xはアラルキル基およびその誘導体基、アリール基、アルキル基など、Yはアリール基およびその誘導体基、アラルキル基、アルキル基、水素などで、XとYとが同一であっても異なってもよい。)で示される過酸化物およびアゾ化合物が特に有効である。具体的例示化合物としては、ジエチルパーオキサイド、第三ブチルヒドロパーオキサイド、ジ第三ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、第三ブチルパーオキシベンゾエート、第三ブチルパーオキシセテート、第三ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、第三ブチルパーオキシビバレート、2-エチルヘキサノイルペルオキサイド、ビバリルパーオキサイド、イソプロピルパーオキシジカーボネートのような有機過酸  
(10)

化物およびアゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2,2-ジフェニルアセトニトリル、1-第三ブチルアゾ-1-シアノシクロヘキサン、2-第三ブチルアゾ-2-シアノプロパン、2-第三ブチルアゾ-2-シアノブタンのようなアゾ化合物などの1種又は2種以上の混合物があげられる。

使用量はエチレン100重量部に対して5～3,000重量部である。

重合変性剤は必要に応じて用いられるが、適宜普通のものが用いられる。たとえばエタン、プロパン、プロピレン、ブテン-1、イソブテン、ヘキサンおよびヘプタンなどがとくに有効に使用できる。

使用量はエチレン100重量部に対して0.1～10重量部である。

熔融指数は0.1～500 g/10分、好ましくは1.0～300 g/10分となるように重合変性剤で調整される。熔融指数が0.1 g/10分以下であると、加工性が低下し工業的に不利である。ま

(11)

#### <実施例>

次に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

##### 実施例 1

内容積2リットルの攪拌式オートクレーブ型連続反応器を用いて、第1表に示すごとくエチレンを15.9 kg/hr、ε-カプロラク톤を平均1.5モルに付加したヒドロキシエチルメタクリレート80重量%メタノール溶液を0.57 kg/hr、重合開始剤としてターシャルブチルパーオキシビバレートの0.4重量%イソパラフィン溶液を570 g/hrの割合で連続的に供給し、重合圧力1700 kg/cm<sup>2</sup>、重合温度175℃で共重合体を製造した。

得られたエチレン共重合体は、第1表のごとく熔融指数(JIS K6760)1.3 g/10分、固有粘度(135℃、テトラリン)0.85 dl/g、ε-カプロラク톤を平均1.5モル付加したヒドロキシエチルメタクリレート(以下Aコモノマーと呼ぶ)含有量(元素分析法による)42重量%

(13)

た熔融指数が500 g/10分以上であると低分子量物のブリード等の問題が生じるなど好ましくない。

また、本発明において、得られた共重合体の固有粘度(135℃、テトラリンによる測定)は、0.5～1.0 dl/gである。固有粘度が0.5 dl/g未満では低分子量物のブリード等の問題が生じ、また、1.0 dl/gを超えると加工性が低下し好ましくない。好ましくは、0.55～0.85 dl/gである。

本発明のエチレン共重合体は、成形品、フィルム、被覆および接合剤に適しており、特に帯電防止性、吸湿性の点ですぐれている。また他のポリオレフィンにブレンドして有用なポリオレフィン組成物を提供する。

本発明のエチレン共重合体およびそれを用いたポリオレフィン組成物に対し必要に応じて安定剤、顔料、充填剤およびその他の添加剤を混合することができる。

(12)

であった。

また、このエチレン共重合体をキシレンに溶解しメタノールで再沈・洗浄したものの熔融指数は0.9 g/10分、Aコモノマー含有量は40重量%であり、実質的にはほとんどがエチレンとの共重合体であることが明らかである。

本エチレン共重合体を100 mm T-ダイ成形機により300ミクロンのシートを作り、成形直後および1ヶ月後の表面固有抵抗(23℃、50%の恒温恒湿室中)を、東亜電波(製)SM-10E型超絶縁計を用い印加電圧10Vで評価した結果を第2表に示す。

##### 実施例 2

実施例1のAコモノマーに代えて、ε-カプロラク톤を平均3モル付加したヒドロキシエチルメタクリレート(以下Bコモノマーと呼ぶ)を使用した。共重合条件および得られたエチレン共重合体の性質を第1表に示す。

また、このエチレン共重合体をキシレンに溶解しメタノールで再沈・洗浄したものの熔融指

(14)

数は18 g / 10分, Bモノマー含有量は21重量%であり, 実質的にはほとんどがエチレンとの共重合体であることが明らかである。

本エチレン共重合体を実施例1と同様に加工し, 評価した結果を第2表に示す。

#### 実施例3

実施例1のAモノマーおよび他のエチレン性不飽和単量体としてメタクリル酸メチル(以下MMAと呼ぶ)を使用した。共重合条件および得られたエチレン共重合体の性質を第1表に示す。

このエチレン共重合体を実施例1と同様に加工し, 評価した結果を第2表に示す。

#### 比較例1

Aモノマーを用い, 実施例1と同様に共重合反応を行い評価した結果を第1表および第2表に示す。

#### 比較例2, 3

ポリエチレン(住友化学工業株式会社(製): スミカセン® L705)およびMMA含有量30重量

(15)

%, 溶融指数9.1 g / 10分のエチレン共重合体を用い, 実施例1と同様に評価した結果を第2表に示す。

#### <発明の効果>

以上述べた如く, 本発明によれば, 永久帯電防止性にすぐれたエチレンとε-カプロラクトン変性ビニルモノマー, および場合により, その他のエチレン性不飽和単量体とからなる新規エチレン共重合体およびその製造方法を提供することができる。

本発明のエチレン共重合体は, ポリエチレン本来の易成形性, 高い強伸度, 可とう性および耐薬品性を保持しつつ, すぐれた帯電防止効果を有するものである。また, 長期にわたって帯電防止効果が保持されるために, 従来の帯電防止されたポリエチレンに比べてその応用範囲は極めて大きい。

(16)

第 1 表

| 共 重 合 条 件                                     |             | 実 施 例 1     | 実 施 例 2        | 実 施 例 3        | 比 較 例 1        |
|---|-------------|-------------|----------------|----------------|----------------|
| ε-カプロラクトン変性ビニルモノマー                            | 種 類 1)      | A コモノマー     | B コモノマー        | A コモノマー        | A コモノマー        |
|   | 供給量 (kg/hr) | 0.57        | 0.30           | 0.47           | 0.04           |
| エチレン性不飽和単量体                                   | 種 類 2)      | —           | —              | MMA            | —              |
|   | 供給量 (kg/hr) | —           | —              | 0.25           | —              |
| エチレン 供給量 (kg/hr)                              |             | 15.9        | 16.1           | 16.2           | 17.0           |
| 重 合 圧 力 (kg/cm <sup>2</sup> )                 |             | 1700        | 1710           | 1700           | 1700           |
| 平 均 反 応 温 度 (°C)                              |             | 175         | 185            | 180            | 180            |
| ラジカル性重合開始剤                                    | 種 類 3)      | TBPP        | TBPP           | TBPP           | TBPP           |
|   | 供給量 (g/hr)  | 570         | 520            | 0.5            | 0.2            |
| 重合変性剤の種類および量 (kg/hr)                          |             | n-ヘプタン<br>0 | n-ヘプタン<br>1.56 | n-ヘプタン<br>0.93 | n-ヘプタン<br>1.20 |
| エチレン:ε-カプロラクトン変性ビニルモノマー<br>:エチレン性不飽和単量体 (重量%) |             | 58:42:0     | 78:22:0        | 45:35:20       | 98:2:0         |
| 溶 融 指 数 (g/10 min)                            |             | 1.3         | 22             | 8.2            | 18             |
| 固 有 粘 度 (dl/g)                                |             | 0.85        | 0.69           | 0.75           | 0.70           |

1) A コモノマー: ε-カプロラクトンと平均1.5モル付加したヒドロキシエチルメタクリレート(80重量%メタノール溶液)

B コモノマー: ε-カプロラクトンと平均3.1モル付加したヒドロキシエチルメタクリレート(同 上 )

2) MMA : メチルメタクリレート

3) TBPP : ターシヤルブチルパーオキシビバレート(0.4重量%イソパラフィン溶液)

(17)

第 2 表

|       | 表面固有抵抗 (オーム)            |                         |
|-------|-------------------------|-------------------------|
|       | 成 形 直 後                 | 1 ヶ月経過後                 |
| 実施例 1 | $9.1 \times 10^{10}$    | $8.2 \times 10^{10}$    |
| (再沈品) | $1.4 \times 10^{10}$    | $1.4 \times 10^{10}$    |
| 実施例 2 | $7.5 \times 10^{13}$    | $7.4 \times 10^{10}$    |
| (再沈品) | $7.5 \times 10^{13}$    | $7.9 \times 10^{10}$    |
| 実施例 3 | $6.3 \times 10^{11}$    | $6.1 \times 10^{11}$    |
| 比較例 1 | $10^4$ 以上 <sup>1)</sup> | $10^4$ 以上 <sup>1)</sup> |
| “ 2   | “                       | “                       |
| “ 3   | “                       | “                       |

(注) 1) 本装置では測定範囲外である。

(18完)